

**Nonchromate metallic surface-treating agent, method for surface treatment, and treated steel material**Patent Number: ☐ EP1130131, A3

Publication date: 2001-09-05

Inventor(s): SHIMAKURA TOSHIAKI (DE); KANAI HIROSHI (JP); UEDA KOUHEI (JP); NOMURA HIROMASA (JP); SASAKI MOTOHIRO (JP); YAMASOE KATSUYOSHI (JP)

Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP2001316845

Application Number: EP20010103593 20010221

Priority Number (s): JP20000052994 20000229; JP20000243049 20000810

IPC Classification: C23C22/68; C09D4/00; C09D5/08; C09D133/02; C23C22/34; C23C22/36

EC Classification: C23C22/68, C09D4/00, C09D5/08, C09D133/02, C23C22/34, C23C22/36AEquivalents: ☐ US2001042491, ☐ US6475300Cited patent(s): US4330446; EP0878519; WO9800578; JP54077635**Abstract**

The present invention has for its object to provide a nonchromate metallic surface-treating agent which is suited for metallic substrates, and despite the absence of chromium therein, is capable of imparting high processability and corrosion resistance in preparation for a coating or other procedure. This invention provides a nonchromate metallic surface-treating agent which comprises, in each liter thereof, (a) 0.01 to 100 g/l of a silane coupling agent and/or a hydrolytic condensation product thereof, (b) 0.05 to 100 g/l of water-dispersible silica (as solids), and (c) 0.01 to 50 g/l, in terms of Zr ion, of a zirconium compound and/or 0.01 to 50 g/l, in terms of Ti ion, of a titanium compound and/or (d) 0.01 to 100 g/l of a thiocarbonyl-containing compound and/or (e) 0.1 to 100 g/l of a water-soluble acrylic resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316845

(P2001-316845A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C 22/53		C 2 3 C 22/53	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	Z 4 F 1 0 0
	7/14		P 4 J 0 3 8
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 K 0 2 6
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D 4 K 0 4 4
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-243049 (P2000-243049)

(22) 出願日 平成12年 8 月10日 (2000. 8. 10)

(31) 優先権主張番号 特願2000-52994 (P2000-52994)

(32) 優先日 平成12年 2 月29日 (2000. 2. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72) 発明者 島倉 俊明

東京都品川区南品川 4 丁目 1 番15号 日本  
ペイント株式会社内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノンクロメート金属表面処理剤、表面処理方法および処理された塗装鋼材

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、金属、特に金属被覆鋼材用に好適であり、クロムを含まず、塗料などのコーティングの前処理として優れた加工性と耐食性を付与することができるノンクロメート金属表面処理剤を提供する。

【解決手段】 金属表面処理剤 1 リットル中に、(a) シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を 0. 0 1 ~ 1 0 0 g / L (b) 水分散性シリカ (固形分) を 0. 0 5 ~ 1 0 0 g / L、並びに、(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして 0. 0 1 ~ 5 0 g / L および/またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして 0. 0 1 ~ 5 0 g / L である (a)

(b) (c) を必須成分として含み、更に (d) チオカルボニル基含有化合物を 0. 0 1 ~ 1 0 0 g / L および/または (e) 水溶性アクリル樹脂を 0. 1 ~ 1 0 0 g / L 含むことを特徴とするノンクロメート金属表面処理剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属表面処理剤1リットル中に、(a) シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を0.01~100g/L (b) 水分散性シリカ(固形分)を0.05~100g/L、並びに、(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.01~50g/Lおよび/またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして0.01~50g/Lである(a)

(b)(c)を必須成分として含み、更に(d) チオカルボニル基含有化合物を0.01~100g/Lおよび/または(e) 水溶性アクリル樹脂を0.1~100g/L含むことを特徴とするノンクロメート金属表面処理剤。

【請求項2】 更にリン酸イオンを0.01~100g/L含むことを特徴とする請求項1記載のノンクロメート金属表面処理剤。

【請求項3】 請求項1または2に記載の金属表面処理剤で表面処理することを特徴とする鋼材の金属表面処理方法。

【請求項4】 鋼材が金属被覆鋼材である請求項3に記載の金属表面処理方法。

【請求項5】 請求項3に記載の方法で得られる表面処理鋼材。

【請求項6】 請求項4に記載の方法で得られる表面処理金属被覆鋼材。

【請求項7】 請求項1または2に記載の金属表面処理剤で金属被覆鋼材を表面処理した後、さらに上層被膜層を有することを特徴とする塗装鋼材の製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載の方法で得られる塗装鋼材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷延鋼材、熱延鋼材、ステンレス、電気亜鉛めっき鋼材、溶融亜鉛めっき鋼材、亜鉛-アルミニウム合金系めっき鋼材、亜鉛-鉄合金系めっき鋼材、亜鉛-マグネシウム合金系めっき鋼材、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金系めっき鋼材、アルミニウム系めっき鋼材、アルミニウム-シリコン合金系めっき鋼材、錫系めっき鋼材、鉛-錫合金系めっき鋼材、クロム系めっき鋼材等の塗装鋼材用金属表面処理剤、表面処理方法および、更にその上に上層被膜を有する塗装鋼材の製造方法並びに本発明方法で製造された塗装鋼材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、金属の表面処理剤には、クロメート処理やリン酸クロメート処理等のクロム系表面処理剤が適用されてきており、現在でも広く使用されている。しかし、近年の環境規制の動向からすると、クロムの有する毒性、特に発ガン性のために将来的に使用が制限される可能性がある。そこでクロムを含まずにクロメート

処理剤と同等の密着性、耐食性を有する金属表面処理剤の開発が望まれていた。

【0003】発明者らは既に、特開平11-29724号公報に示したように、水性樹脂にチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオン、更に水分散性シリカを含有するノンクロムの防錆処理剤を開発した。しかし、残念ながらこの系は耐食性は優れるが、今回の様な厳しい加工性と密着性が要求される目的には充分ではなかった。一方、シランカップリング剤については、特開平8-73775号公報には2種類のシランカップリング剤を含む酸性表面処理剤が開示されている。しかしこの系は、本発明のように金属表面を処理した後に高い耐食性と加工性が要求されるような目的には全く耐食性が不足している。

【0004】また、特開平10-60315号公報には水系エマルジョンと反応する特定官能基を有するシランカップリング剤を含有する鋼構造物用表面処理剤が開示されているが、この場合、要求されている耐食性は湿潤試験のように比較的マイルドな試験に対してであり、本発明のような過酷な耐食性に耐えるような防錆剤とは、耐食性という点において比較にならない。以上のことから、薄膜で耐食性と加工密着性を発現するような金属表面処理剤の開発が望まれていた。

## 【0005】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属、特に金属被覆鋼材用に好適であり、クロムを含まず、塗料などのコーティングの前処理として優れた加工性と耐食性を付与することができるノンクロメート金属表面処理剤を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のノンクロメート金属表面処理剤は、金属表面処理剤1リットル中に、

(a) シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を0.01~100g/L、(b) 水分散性シリカ(固形分)を0.05~100g/L、(c) ジルコニウム化合物をジルコニウムイオンとして0.01~50g/Lおよび/またはチタニウム化合物をチタニウムイオンとして0.01~50g/L、を必須成分として含み(d) チオカルボニル基含有化合物を0.01~100g/Lおよび/または(e) 水溶性アクリル系樹脂を0.1~100g/L含有することを特徴とするものである。また、本発明のノンクロメート金属表面処理剤は、更にリン酸イオンを0.01~100g/Lを含んでいてもよい。

【0007】更に、本発明の金属表面処理方法は、上記の金属表面処理剤で鋼材及び金属被覆鋼材を表面処理することを特徴とする鋼材及び金属被覆鋼材の金属表面処理方法であり、亜鉛系被覆鋼材の表面処理に最適である。本発明の表面処理鋼材及び表面処理金属被覆鋼材は、上記の金属表面処理剤で、上記の金属表面処理方法

により得られるものである。また、本発明の塗装鋼材の製造方法は、上記の金属表面処理剤で金属被覆鋼材を表面処理した後、更に上層皮膜層を塗布することを特徴とする塗装鋼材の製造方法である。加えて、本発明の塗装鋼材は、上記の金属表面処理剤を用いて、上記の製造方法で製造された塗装鋼材である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の金属表面処理剤には、必須成分の1つであるシラン化合物として、シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物を含んでい

る。ここでシランカップリング剤の加水分解縮合物と

は、シランカップリング剤を原料とし、加水分解重合さ

せたシランカップリング剤のオリゴマーのことをいう。

【0009】本発明で使用する上記のシランカップリ

ング剤としては特に制限はないが、好ましいものとして

は、例えば以下のものを挙げることができる：ビニルメ

トキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエト

キシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロ

ピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル

トリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリ

メトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシ

シラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-

(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,

N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エ

チレンジアミン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミ

ノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミ

ノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-

アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロ

ピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルト

リメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエト

キシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメト

キシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エ

チルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリ

エトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシ

シラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、

N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-ア

ミノプロピルトリメトキシシラン。

【0010】特に好ましいシランカップリング剤は、ビ

ニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、3-アミ

ノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロ

ピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメト

キシシラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-

(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N,

N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エ

チレンジアミンである。これらシランカップリング剤は

1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を

併用してもよい。

【0011】本発明では、上記シラン化合物は、金属表

面処理剤1リットル中に0.01~100g/L、好ましくは0.05~25g/Lの濃度で含まれている。シランカップリング化合物の含有量が0.01g/L未満になると、耐食性、ノンクロメートプライマーとの密着性向上効果が不足し、100g/Lを越えると添加効果が飽和し不経済となる。

【0012】本発明の金属表面処理剤には水分散性シリカを含んでいる。この水分散性シリカとしては、特に限定されないが、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系である、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミニウム修飾シリカが好ましい。球状シリカとしては、「スノーテックスN」、「スノーテックスUP」（いずれも日産化学工業社製）等のコロイダルシリカや、「アエロジル」（日本アエロジル社製）等のヒュームドシリカを挙げることができ、鎖状シリカとしては、「スノーテックスPS」（日産化学工業社製）等のシリカゲル、更にアルミニウム修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」（旭電化工業社製）等の市販のシリカゲルを用いることができる。

【0013】上記水分散性シリカの含有量は、金属表面処理剤1リットル中に固形分で0.05~100g/L好ましくは、0.5~60g/Lの濃度である。水分散性シリカの含有量が0.05g/L未満では、耐食性向上の効果が不足し、100g/Lを越えると耐食性向上効果が見られず、逆に金属表面処理剤の浴安定性が低下する。

【0014】本発明の金属表面処理剤は、更にジルコニウム化合物および/またはチタニウム化合物を含んでいる。ジルコニウム化合物の例としては、炭酸ジルコニルアンモニウム、ジルコンフッ化水素酸、ジルコンフッ化アンモニウム、ジルコンフッ化カリウム、ジルコンフッ化ナトリウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムn-プロポキシド等が挙げられる。チタニウム化合物の例としては、チタンフッ化水素酸、チタンフッ化アンモニウム、シュウ酸チタンカリウム、チタンイソプロポキシド、チタン酸イソプロピル、チタンエトキシド、チタン2-エチル1-ヘキサノラート、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラn-ブチルチタンフッ化カリウム、チタンフッ化ナトリウム等が挙げられる。上記化合物は単独で使用してもよいし、または2種以上を併用してもよい。

【0015】上記ジルコニウム化合物および/またはチタニウム化合物は、本発明の金属表面処理剤1リットル中に、ジルコニウムまたはチタニウムの量として、それぞれ0.01~50g/L好ましくは、0.05~5g/Lの濃度で含まれている。上記化合物の含有量がそれぞれ0.01g/L未満になると耐食性が不十分となり、50g/Lを越えると加工密着性能の向上効果が見られず、逆に浴安定性が低下する。

【0011】本発明では、上記シラン化合物は、金属表

【0016】本発明の金属表面処理剤はチオカルボニル基含有化合物および／または水溶性アクリル樹脂を含んでいる。チオカルボニル基含有化合物としては、チオ尿素、ジメチルチオ尿素、1, 3-ジメチルチオ尿素、ジプロピルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、1, 3-ジフェニル-2-チオ尿素、2, 2-ジトリルチオ尿素、チオアセトアミド、ソディウムジメチルジチオカルバメート、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、エチレンチオ尿素、ジメチルキサントゲンサルファイド、ジチオオキサミド、ポリジチオカルバミン酸またはその塩等のチオカルボニル基を少なくとも一つ含有する化合物であればよい。上記化合物は単独で使用してもよいし、また2種以上を併用してもよい。

【0017】上記チオカルボニル基含有化合物は本発明の金属表面処理剤1リットル中に0.01~100g/L好ましくは0.1~10g/Lの濃度で含有される。上記化合物の含有量が0.01g/L未満になると耐食性が不十分となり、100g/Lを越えると耐食性の向上効果が飽和し不経済となる。

【0018】水溶性アクリル樹脂は、アクリル酸および／またはメタクリル酸を主成分とした共重合体で、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等それらの誘導体や、その他のアクリル系モノマーとの共重合体も使用可能である。特に、共重合体におけるアクリル酸および／またはメタクリル酸モノマー割合が、70%以上である事が好ましい。上記アクリル樹脂は本発明の金属表面処理剤1L中に0.1~100g/Lの濃度で含有される。アクリル樹脂の濃度が0.1g/L未満では折り曲げ密着性と深絞り性を向上させる効果が不十分であり、100g/Lを越えると、折り曲げ密着性と深絞り性の向上効果が飽和して不経済となる。また、アクリル樹脂の分子量は重量平均で1万以上であることが好ましい。より好ましくは30万~200万である。200万以上では粘度が高くなり取り扱い作業の効率が低下する。

【0019】本発明の金属表面処理剤は、リン酸イオンを添加することによりさらに耐食性を向上させることができる。このリン酸イオンの添加は、水中においてリン酸イオンを形成することのできる化合物を添加することにより行うことができる。このような化合物としては、リン酸； $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  に代表されるリン酸塩類；縮合リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、ウルトラリン酸等の縮合リン酸またはそれらの塩類が挙げられる。これら上記化合物は単独で使用してもよいし、また2種以上を併用し

てもよい。

【0020】上記リン酸イオンの添加量は、本発明処理剤1リットル中に0.01g~100g/L、好ましくは0.1~10g/Lの濃度である。添加量が0.01g/L未満であると耐食性の改善効果が十分でなく、また100g/Lを越えると亜鉛系めっき鋼材に過剰なエッチングを起こし性能低下を起こしたり、その他の成分として水性樹脂を含む場合にはゲル化したりするので好ましくない。

【0021】また、本発明の金属表面処理剤には、更には他の成分が配合されていてよい。例えば、タンニン酸またはその塩、フィチン酸またはその塩、水性樹脂であってよく、例えばウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、エチレンアクリル共重合体、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アルキド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を用いることができる。これらの水性樹脂は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいし、また共重合して使用してもよい。また水性樹脂を用いる時には、その造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために有機溶剤を用いてもよい。またレベリング剤、濡れ性向上剤、消泡剤を用いてもよい。

【0022】本発明の上記表面処理剤は、冷延鋼材、熱延鋼材、ステンレス、電気亜鉛めっき鋼材、溶融亜鉛めっき鋼材、亜鉛-アルミニウム合金系めっき鋼材、亜鉛-鉄合金系めっき鋼材、亜鉛-マグネシウム合金系めっき鋼材、亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金系めっき鋼材、アルミニウム系めっき鋼材、アルミニウム-シリコン合金系めっき鋼材、錫系めっき鋼材、鉛-錫系めっき鋼材、クロム系めっき鋼材、Ni系めっき鋼材等の金属鋼材の表面処理剤として使用されるが、特に金属被覆鋼材に効果が著しい。この表面処理剤の使用法、すなわち表面処理方法としては、上記金属表面処理剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を乾燥させる方法であってもよく、あらかじめ被塗物を加熱しその後上記本発明の金属表面処理剤を塗布し余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0023】上記の乾燥条件は、上記いずれの場合も、室温~250℃で2秒~5分とすることができる。250℃を越えると密着性や耐食性が不良となる。好ましくは40~180℃で5秒~2分で乾燥させる。上記表面処理方法において、上記本発明の金属処理剤の塗布量は、皮膜重量が0.1mg/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。皮膜重量が0.1mg/m<sup>2</sup>未満では防錆力が不足する。一方付着量が多すぎると塗装前処理剤としては不経済であり、より好ましくは0.5~500mg/m<sup>2</sup>である。更に好ましくは1~250mg/m<sup>2</sup>である。

【0024】上記表面処理方法において、金属表面処理剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されてい

るロールコート、シャワーコート、スプレー、浸漬、刷毛塗り等によって塗布することができる。また処理される対象となる鋼材は、上記の金属被覆鋼材であり、各種めっき鋼材の処理に最適である。本発明の塗装鋼材の製造方法は、上記金属被覆鋼材を、上記金属表面処理剤で金属表面処理を実施し、乾燥、次いで上層皮膜層を塗布する方法である。上層皮膜層としては、ノンクロメートプライマーを塗布乾燥後、更にトップコートを塗布する塗装システムや、耐指紋性や潤滑性等の機能を持った機能コーティング等を挙げることができる。上記製造方法は、プレコート鋼材に限らず、ポストコート鋼材にも適用することができ、本発明において塗装鋼材とはこれらを含むものである。また、本発明において、鋼材とは鋼板を含む概念である。

【0025】本発明で使用できる上記ノンクロメートプライマーとしては、プライマーの配合中にクロメート系の防錆顔料を使用しないプライマー全てが使用できる。好ましいプライマーはバナジン酸系防錆顔料とリン酸系防錆顔料とを用いたプライマー（V/P顔料プライマー）またはカルシウムシリケート系防錆顔料を用いたプライマーが好ましい。上記プライマーの塗布膜厚は乾燥膜厚で1~20 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。1 $\mu\text{m}$ 未満であれば耐食性が低下し、一方20 $\mu\text{m}$ を越えると加工密着性が低下する。

【0026】上記ノンクロメートプライマーの焼き付け乾燥条件は、例えば金属表面温度で150~250℃、時間を10秒~5分とすることができる。上記トップコートとしては特に限定されず通常の塗装用トップコート全てを用いることができる。また、機能コーティングとしては、特に限定されず、現在クロメート系前処理皮膜の上に施されているコーティング等、全て使用可能である。上記ノンクロメートプライマーおよびトップコートや機能コーティングの塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、シャワーコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等を利用することができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的にかつ詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

純水1リットルにサイラエースS-330（ $\gamma$ -アミノ

プロピルトリエトキシシラン；チッソ社製）を2.5g添加して室温で5分間攪拌、ついでスノーテックスN（水分散性シリカ；日産化学工業社製）を1.0g添加し5分間攪拌、更にジルコゾールAC-7（炭酸ジルコニウムアンモニウム；第一稀元素社製）をジルコニウムイオンで2.5gになるように添加、さらにチオ尿素を5.0g、リン酸アンモニウムをリン酸イオンとして1.25gになるように添加し、5分間攪拌してノンクロメート金属表面処理剤を得た。得られた金属表面処理剤をアルカリクリーナー（サーフクリーナー155；日本ペイント社製）で脱脂し、乾燥した市販の溶融亜鉛めっき鋼板（日本テストパネル社製；70×150×0.4mm）にバーコーター#3で皮膜重量20mg/m<sup>2</sup>に成るように塗布、到達板温度60℃で乾燥後、V/P顔料含有のノンクロムプライマーをバーコーター#16で乾燥膜厚が5 $\mu\text{m}$ になるように塗布し、金属表面温度215℃で乾燥した。更にトップコートとしてフレキコート1060（ポリエステル系上塗り塗料；日本ペイント社製）をバーコーター#36で乾燥膜厚が15 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、金属表面温度230℃で乾燥させて試験板を得た。得られた試験板の折り曲げ密着性、耐食性、コインスクラッチ性を下記の評価方法にしたがって評価し、その結果を表1に記載した。

#### 【0028】実施例2~22、比較例1、2

シランカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物、チオカルボニル基含有化合物、水溶性アクリル樹脂の種類と濃度、ならびにリン酸イオン濃度をそれぞれ表1に記載したように変更した以外は、実施例1と同様にして、金属表面処理剤を調整した。これらの金属表面処理剤を用いて、実施例1と同様にして試験板を作成し、これらの試験板の評価を行った。得られた結果を表1に記載した。

#### 【0029】比較例3

金属表面処理剤に変えて、市販の塗布型クロメート処理剤（樹脂含有タイプ）をクロム付着量が20mg/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥したことおよびクロム含有プライマー（ストロンチウムクロメート顔料含有プライマー）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験板を作成、および評価を行い、得られた結果を表1に記載した。

#### 【0030】

【表1】

No.	金属表面処理剤組成												折り曲げ密着		深絞り性	耐食性(1)		コインス ラジ性	
	カプリル酸種類		シリカ種類		Zn化合物種類		オカルボニル化合物		アクリル樹脂		PO <sub>4</sub>		一次	二次		カット部	端面		
	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l							
実施例	1	1	2.5	1	1	1	2.5	1	5	-	-	-	1.25	5	5	2	5	5	4
	2	2	5	1	1	1	0.5	2	2.5	-	-	-	0.5	5	5	2	5	5	5
	3	1	1	1	0.07	1	40	3	80	-	-	-	0.02	5	5	2	5	4	5
	4	3	0.02	1	90	2	1	4	0.02	-	-	-	10	5	5	2	4	4	5
	5	2	90	1	3	2	0.1	5	10	-	-	-	5	5	5	2	4	4	5
	6	4	5	2	0.5	3	10	8	1	-	-	-	80	5	5	2	4	4	5
	7	2	2.5	1	25	2	0.5	7	0.05	-	-	-	20	5	5	2	4	4	5
	8	1	2.5	1	5	1	5	8	50	-	-	-	0.5	5	5	2	4	4	5
	9	2	50	1	0.1	2	0.1	9	1	-	-	-	10	5	5	2	4	4	5
	10	1	5	1	1	1	0.2	10	5	-	-	-	2	5	5	2	4	4	5
	11	2	1.5	2	0.5	4	5	11	2.5	-	-	-	5	5	5	2	4	4	5
	12	1	2.5	1	1.5	5	0.5	12	1.5	-	-	-	2	5	5	2	4	4	5
	13	1	1.5	2	2.5	1+5	0.5+0.5	13	5	-	-	-	1.5	5	5	2	4	4	5
	14	2	10	1	1	1	5	14	30	-	-	-	0.5	5	5	2	4	4	5
	15	1	0.5	1	2	1	5	15	1.5	-	-	-	1.5	5	5	2	4	4	5
	16	1	0.05	1	0.5	1	5	16	0.5	-	-	-	0.5	5	5	2	4	4	5
	17	1	2.5	1	1	1	2.5	1	2.5	PAA*1	1	0.5	5	5	5	2	4	4	5
	18	2	1	1	2.5	1	40	1	1	PAA	50	0.5	5	5	5	2	4	4	5
	19	1	1.5	1	2.5	1	2.5	1	2.5	PMA*2	1	1	5	5	5	2	4	4	5
	20	2	5	1	5	1	40	2	1	PMA	50	1	5	5	5	2	4	4	5
	21	1	2.5	1	1	1	2.5	-	-	PAA	1	0.5	5	5	5	2	4	4	5
	22	2	1	1	2.5	1	40	-	-	PAA	50	1	5	5	5	2	4	4	5
	23	2	5	1	1	1	0.5	2	2.5	PAA	25	0.5	5	5	5	2	4	4	5
	24	2	5	1	1	1	0.5	2	2.5	PMA	25	0.5	5	5	5	2	4	4	5
	25	2	5	1	1	1	0.5	2	2.5	PAA	25	0.5	5	5	5	2	4	4	5
比較例	1	1	200	1	200	2	100	5	120	-	-	-	120	1	1	2	4	3	2
	2	2	0.005	1	0.03	2	0.005	6	0.005	-	-	-	0.005	2	1	2	2	2	1
	3												5	4	3	4	3	4	

注)23と24は最も性能のよい2の条件に7カプルを7カプルとして深絞り性を改善した例。

\*1ポリアクリル酸 Mw100万  
\*2ポリメタクリル酸 Mw100万

#### 【0031】実施例23～26

同様に処理板を作成し、プライマーおよびトップコートに代わり、機能コーティングとして耐指紋性コーティングをバーコーター#3で乾燥膜厚が1μmになるように塗布し、金属表面温度120℃で乾燥し、試験板を作成した。これらの試験板の評価結果を表2に記載した。

#### 【0032】実施例27～30

同様に処理板を作成し、プライマーおよびトップコートに代わり、機能コーティングとして潤滑性コーティングをバーコーター#3で乾燥膜厚が1μmになるよ

うに塗布し、金属表面温度120℃で乾燥し、試験板を作成した。これらの試験板の評価結果を表2に記載した。

#### 比較例4

金属表面処理剤に変えて、市販の塗布型クロメート処理剤(樹脂含有タイプ)をクロム付着量が20mg/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥したこと以外は、実施例27と同様に試験板を作成、および評価を行い、得られた結果を表2に記載した。

#### 【0033】

【表2】

No.	金属表面処理剤組成										塗料密着性		耐食性(2)		耐指紋性	潤滑性	
	シリカ種類		Zr化合物種類		チタニウム化合物種類		チオカルボニル基含有化合物種類		PO <sub>4</sub> 種類		一次	二次	加工部	平面			
	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l	種類	g/l							
実施例	23	1	2.5	1	1	2.5	1	5	1.25	—	5	5	5	5	未評価	未評価	
	24	2	5	1	1	0.5	2	2.5	0.5	2.5	5	5	5	5	未評価	未評価	
	25	1	1	2.5	1	5	3	1	0.02	—	5	5	5	5	未評価	未評価	
	26	3	0.05	1	2.5	2	1	4	0.05	10	2.5	5	5	5	5	未評価	
	27	1	2.5	1	1	1	2.5	1	5	1.25	—	5	5	5	5	未評価	
	28	2	5	1	1	1	0.5	2	2.5	0.5	2.5	5	5	5	5	未評価	
	29	1	1	1	2.5	1	5	3	1	0.02	—	5	5	5	5	未評価	
30	3	0.05	1	2.5	2	1	4	0.05	10	2.5	5	5	5	5	未評価	未評価	
比較例	4	塗布型クロメート処理剤										5	5	5	5	2	2

【0034】なお、上記表1、2において使用したシリカカップリング剤、水分散性シリカ、ジルコニウム化合物、チタニウム化合物、チオカルボニル基含有化合物、アクリル樹脂は次の市販品である。

〔シリカカップリング剤〕

1：サイラエースS-330（γ-アミノプロピルトリエトキシシラン；チッソ社製）

2：サイラエースS-510（γ-グリシドキシプロピ

ルトリメトキシシラン；チッソ社製）

3：サイラエースS-810（γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン；チッソ社製）

4：サイラエースS-340（N-（1，3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン；チッソ社製）、

〔水分散性シリカ〕

1：スノーテックスN（日産化学工業社製）

2：スノーテックスO（日産化学工業社製）

10 〔ジルコニウム化合物〕

1：ジルコゾールAC-7（炭酸ジルコニルアンモニウム；第一稀元素社製）

2：ジルコンフッ化アンモニウム（試薬）

3：ジルコンフッ化水素酸（試薬）

4：チタンフッ化水素酸（試薬）

5：チタンフッ化アンモニウム（試薬）

〔チオカルボニル基含有化合物〕

1：チオ尿素（試薬）

2：エチレンチオ尿素（試薬）

20 3：ジエチルカルバミン酸ナトリウム（試薬）

4：1，3-ジエチル-2-チオ尿素：（試薬）

5：ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（試薬）

6：イソプロピルキサントゲン酸亜鉛（試薬）

7：ジメチルキサントゲンスルフィド（試薬）

8：テトラメチルチウラムスルフィド（試薬）

9：ソジウムジメチルジチオカルバメート（試薬）

10：ソジウムジブチルジチオカルバメート（試薬）

11：テトラブチルチウラムジスルフィド（試薬）

30 12：ジペンタメチレンチウラムテトラサルフィド（試薬）

13：N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛（試薬）

14：ペンタメチレンジチオカルバミン酸ビペリンジ塩（試薬）

15：ジメチルジチオカルバメート（試薬）

16：ジブチルチオ尿素（試薬）

〔水溶性アクリル樹脂〕

1：ポリアクリル酸（試薬）重量平均分子量100万

2：ポリメタクリル酸（試薬）重量平均分子量100万

40 【0035】（評価方法）上記実施例1～22および比較例1～3に於ける、折り曲げ密着性、深絞り性、耐食性（1）、コインスクラッチ性の評価、また上記実施例23～30および比較例4に於ける、塗料密着性、耐食性（2）の評価は以下の方法、評価基準に基づいて行った。

折り曲げ密着性

（一次密着性）20℃の環境下で試験板をスペーサーを挟まずに180°折り曲げ加工（OTT加工）し、折り曲げ加工部を3回テープ剥離して、剥離度合いを20倍ルーペで観察し、下記の基準で評価した。



5点：クラックなし

4点：加工部全面にクラック

3点：剥離面積が加工部の20%未満

2点：剥離面積が加工部の20%以上、80%未満

1点：剥離面積が加工部の80%以上

(二次密着性) 試験板を沸騰水に2時間浸漬後、24時間室内に放置し、一次密着試験と同様に折り曲げ加工をし、同一基準で評価した。

#### 【0036】深絞り性

20℃の環境で、絞り比：2.3、シワ抑え圧：2t、ボンチR：5mm、ダイス肩R：5mm、無塗油、の条件で円筒絞り試験を行った。その後、胴部にクロスカットを入れ、沸騰水に1時間浸漬後、クロスカット部からの塗膜の剥離幅を測定し、下記の基準で評価した。

5点：ふくれ幅が1mm未満

4点：ふくれ幅が1mm以上、2mm未満

3点：ふくれ幅が2mm以上、3mm未満

2点：ふくれ幅が3mm以上、5mm未満

1点：ふくれ幅が5mm以上

#### 【0037】耐食性(1)

(カット部) 試験板にクロスカットを入れ、JIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験を500時間行った後、カット部片側のふくれ幅を測定し、下記の基準で評価した。

5点：ふくれ幅が0mm

4点：ふくれ幅が1mm未満

3点：ふくれ幅が1mm以上、3mm未満

2点：ふくれ幅が3mm以上、5mm未満

1点：ふくれ幅が5mm以上

(端面) 試験板をJIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験を500時間行った後、上バリ端面からのふくれ幅を、カット部と同一基準で評価した。

#### コインスクラッチ性

コインスクラッチテスターを用いて荷重1Kgでスクラッチ傷を付けた部分を、下記の基準で評価した。

5点：プライマーの露出面積が10%未満、素地の露出なし

4点：プライマーの露出面積が10%以上、70%未満で、素地露出なし

3点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積30%未満

2点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積30%以上、70%未満

1点：プライマーの露出面積が70%以上、素地露出面積70%以上

#### 【0038】塗料密着性

(一次密着性) 実施例23～30で制作したプレコート鋼板に、更に、バーコーターを用いて、メラミンアルキッド樹脂塗料(関西ペイント(株)製、アミラック#1000)を、乾燥膜厚30μmになるように塗布し、炉

温130℃で20分間焼き付けた。次に、一晚放置した後、7mmのエリクセン加工を施した。その加工部に粘着テープ(ニチバン(株)：商品名セロテープ)を張り付け、速やかに斜め45°の方向に引っ張って剥離させて、剥離面積率により、以下の評価を行った。

5点：剥離無し

4点：剥離面積率 5%未満

3点：剥離面積率 5%以上、30%未満

2点：剥離面積率 30%以上、50%未満

1点：剥離面積率 50%以上

(二次密着性) 一次密着と同様、メラミンアルキッド塗料を塗装し、一晚放置した後、沸騰水に30分浸漬した。その後、7mmのエリクセン加工を施し、その加工部に粘着テープ(ニチバン(株)：商品名セロテープ)を張り付け、速やかに斜め45°の方向に引っ張って剥離させて、剥離面積率により、以下の評価を行った。

5点：剥離無し

4点：剥離面積率 5%未満

3点：剥離面積率 5%以上、30%未満

2点：剥離面積率 30%以上、50%未満

1点：剥離面積率 50%以上

#### 【0039】耐食性(2)

(平面部) 実施例23～30で制作したプレコート鋼板を、JIS Z 2371に記載されている塩水噴霧試験方法に準じて、雰囲気温度35℃で、5%のNaCl水溶液を試験板に吹き付け、240時間後の白錆発生率により、以下の評価をした。

5点：白錆発生無し

4点：白錆発生率 10%未満

3点：白錆発生率 10%以上、20%未満

2点：白錆発生率 20%以上、30%未満

1点：白錆発生率 30%以上

(加工部) 実施例23～30で制作したプレコート鋼板に7mmのエリクセン加工を施し、JIS Z 2371に記載されている塩水噴霧試験方法に準じて、雰囲気温度35℃で、5%のNaCl水溶液を試験板に吹き付け、72時間後の加工部に於ける白錆発生率により、以下の評価をした。

5点：白錆発生無し

4点：白錆発生率 10%未満

3点：白錆発生率 10%以上、20%未満

2点：白錆発生率 20%以上、30%未満

1点：白錆発生率 30%以上

#### 【0040】耐指紋性

実施例23～26で製作したプレコート鋼板の皮膜に指紋を付着させ、指紋の見えやすさを目視で判定し、以下の評価をした。

5点：指紋跡が見えない

4点：極わずかに指紋跡が見える

3点：指紋跡が見える

2点：指紋跡が目立つ

1点：指紋跡が非常に目立つ

#### 【0041】潤滑性

実施例27～30で製作したプレコート鋼板に対して、円筒ポンチの油圧成形試験機により、下記条件で室温にて成形試験を行い、型かじり性を潤滑性の指標として評価した。

ポンチ径：70mmφ

ブランク径：150mm

押付荷重：5kgf/cm<sup>2</sup>

成形速度：3.3×10<sup>-2</sup> m/s

工具条件：FCD-500

なお、全て最大成形高さの80%まで成形した。型かじり性を目視で判定し、以下の評価をした。

5点：成形可能で、鋼板表面の欠陥なし

4点：成形可能で、鋼板表面の欠陥なし、摺動面わずかに変色

3点：成形可能で、鋼板表面にわずかにかじり疵発生

2点：成形可能で、鋼板表面に線状かじり疵多数発生

1点：成形不可能

#### 【0042】

【発明の効果】本発明のノンクロメート金属表面処理剤は、シランカップリング剤および/またはその加水分解縮合物、水分散シリカ、ジルコニウム化合物および/またはチタニウム化合物、チオカルボニル基および/または水溶性アクリル樹脂を含有している。この金属表面処理剤は金属、特にめっき鋼材に好適であり、クロムを含まず、コーティングの下地処理として優れた加工性と耐食性を付与することができる。また、この金属表面処理剤をノンクロメート塗装鋼材の製造方法として用いること

\*とにより、従来のクロメート含有防錆処理剤を用いた塗装鋼材と同等以上の加工性、深絞り性と耐食性を付与することができた。

【0043】これは、金属表面処理剤にシランカップリング剤を含むことにより、シランカップリング剤の反応性部分がメタシロキサン結合により被塗物金属表面に強く結合するとともに、疎水基の有機性部分は、その上に塗布されるコーティングの有機被膜と強く結合し密着性を高めることで耐食性に寄与するものと考えられる。また水分散性シリカは、被塗物金属表面にシリカ粒子が吸着して配列することにより、腐食性イオンや水分に対しバリアー性を発現して腐食を抑制し、また、シリカ表面のシラノール基の存在がその上に塗布されるコーティングの有機被膜と金属表面との密着性を高めていると考えられる。ジルコニウムイオンについては、金属表面に酸化ジルコニウムの被膜を形成することにより耐食性を高めるとともに、ジルコニウムがその上に塗布されるコーティングの架橋剤となって有機被膜の架橋密度を高めることにより耐食性や密着性、更にコインスクラッチ性を高めると考えられる。チオカルボニル基含有化合物およびリン酸イオンは、金属表面に吸着しやすく、金属表面を不動態化することができ、また共存することにより相乗作用が発現し、耐食性が著しく向上したものと考えられる。

【0044】アクリル樹脂は分散性シリカ、ジルコニウム等無機成分のバインダーとして加工部の密着性と深絞り性を向上するものと考えられる。本発明により得られた塗装鋼材は、優れた加工性と耐食性を有しているため、家電製品、コンピューター関連機器、建材、自動車等の工業製品に広く用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 133/00

C 0 9 D 133/00

183/04

183/04

C 2 3 C 22/07

C 2 3 C 22/07

22/50

22/50

28/00

28/00

C

(72)発明者 佐々木 基寛

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

(72)発明者 植田 浩平

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 山添 勝芳

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

(72)発明者 金井 洋

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 野村 広正

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

F ターム(参考) 4D075 AE03 CA02 CA13 CA33 DA06  
DA10 DB01 DB02 DB04 DB05  
DB07 DC01 DC11 DC18 EA07  
EB13 EB22 EB32 EB33 EB35  
EB36 EB38 EC01 EC03 EC07  
EC08 EC45 EC54  
4F100 AA04B AA20B AA21B AA27B  
AB03A AH04B AK25B AK41C  
AT00A BA03 BA07 BA10C  
CC01C EJ68B JB02 JB09B  
JL01 JL05  
4J038 CG031 CG141 CH031 DL051  
DL081 DL091 DL111 DL121  
GA01 GA07 GA09 GA13 HA106  
HA296 HA306 HA416 HA426  
HA446 JA23 JA48 JC05  
JC06 JC07 JC32 JC35 JC36  
JC39 KA08 NA03 PC02  
4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA03  
BA08 BA12 BB08 BB09 CA16  
CA18 CA23 CA37 CA39 DA02  
DA11 EA06 EB08 EB11  
4K044 AA02 AA03 AB02 BA02 BA10  
BA14 BA19 BA21 BB01 BB03  
BB04 BC02 BC05 CA11 CA16  
CA18 CA53